

(JP Kokoku Publication No.

## WATERRSOLUBLE FILMMFORMING RESIN COMPOSITION

59-005631)

**Publication number:** JP56065052**Publication date:** 1981-05-02**Inventor:** KONISHI AKIRA; HAMANAKA KEIICHI; EBARA TOSHIHARU; SEKIGUCHI HISAFUMI; ARIGA NAGAROU**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS**Classification:****- International:** C09D5/44; C08G18/00; C08G18/58; C08G59/00; C08G59/14; C08G59/40; C09D5/02; C09D163/00; C09D175/00; C09D5/44; C08G18/00; C08G59/00; C09D5/02; C09D163/00; C09D175/00; (IPC1-7); C08G59/14; C08G59/40; C09D3/58; C09D5/02**- European:****Application number:** JP19790139942 19791031**Priority number(s):** JP19790139942 19791031[Report a data error here](#)**Abstract of JP56065052**

**PURPOSE:** To provide a water-soluble thermosetting type film-forming resin compsn. having excellent adhesive properties, water resistance, corrosion resistance and chemical resistance, consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener.

**CONSTITUTION:** There is provided a compsn. consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct (A), which is neutralized by an acidic material and solubilized, and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener (B), to which a blocked isocyanate cpd. is partially added. As said adduct (A), the cpd. are preferred which are obtld. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine and neutralizing the reaction product with an acidic material. As said adduct (B), the cpd. are preferred which are obtld. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine, partially adding a blocked isocyanate cpd. to the active hydrogen of the resulting reaction product and neutralizing the resulting addition product with an acidic material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



【物件名】

刊行物5

【添付書類】



刊行物5

② 日本国特許庁 (JP) ④ 特許出願公報

## ⑤ 特許公報 (B2) 昭59-5631

⑥ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	⑦ ⑧ 公告 曜和59年(1984)2月6日
C 09 D 3/72 3/58 C 09 D 5/40		6516-4 6516-4 6516-4	発明の数 1

(全8頁)

1

2

## ⑨ 水溶性被膜用樹脂組成物

- ⑩ 特開 昭54-139942  
 ⑪ 出願 昭54(1979)10月31日  
 ⑫ 公開 昭56-65052  
     ⑬ 昭56(1981)6月2日  
 ⑭ 免明者 小西 明  
     千葉市都賀2-8-1 レジデンス  
     ス福102号  
 ⑮ 免明者 浜中 隆一  
     千葉市穴川3-11-60-2  
 ⑯ 免明者 江原 俊治  
     市原市辰巳台4-4  
 ⑰ 免明者 關口 尚史  
     千葉市大宮台5-6-10  
 ⑱ 免明者 有賀 長郎  
     千葉市小仲町1207-1 第2種  
     毛・イツ16接104号  
 ⑲ 出願人 大日本インキ化学工業株式会社  
     東京都板橋区板橋下3丁目35番58号  
 ⑳ 代理人 弁理士 高橋 勝利

## ③ 参考文献

- 特開 昭51-103135 (JP, A)  
 特開 昭51-126225 (JP, A)  
 特開 昭52-11228 (JP, A)  
 特開 昭54-93024 (JP, A)

## ④ 特許請求の範囲

- 1 それぞれ酸性物質で中和され水溶化された、  
 水溶性エポキシ樹脂アーミング付加物(A)、部分的  
 にブロック化されたインシシアネット化合物が付加  
 された水溶性エポキシ樹脂アーミング付加物硬化剂  
 四とからなる水溶性熱硬化型被膜形成用樹脂組成  
 物。

- 2 上記の水溶性エポキシ樹脂アーミング付加物(A)  
 が、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または  
 第2級アミンを反応させて得られる反応生成物を

酸性物質で中和せしめたものであることを有効と  
 する特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

- 3 前記した部分的にブロック化されたインシシア  
 ネット化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂一  
 アミン付加物硬化剤が、エポキシ樹脂に第1級  
 アミンおよび/または第2級アミンを反応させて  
 得られる反応生成物中の活性水素に、部分的にブ  
 ロック化されたインシシアネット化合物を、少なく  
 とも2個のブロック化されたインシシアネット基を  
 10 存在せしむるよう配合して付加させて得られる  
 ジ加生成物を酸性物質で中和せしめたものであることを  
 等同とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。  
 4 前記した水溶性エポキシ樹脂アーミング付加物  
 (A)と、前記した部分的にブロック化されたインシ  
 チアネット化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂  
 15 一アミン付加物硬化剤四とを、接着強化剤四中の  
 ブロック化されたインシシアネット基が前者付加物  
 (A)中の活性水素に対して10～100当量とな  
 るような割合で配合せしめることを特徴とする、  
 特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は電離性、耐水性、耐食性および耐薬品  
 性などにすぐれたエポキシ樹脂をベースとする水  
 溶性熱硬化型被膜形成用樹脂組成物に関するもの  
 である。

エポキシ樹脂を用いた被膜組成物がすぐれた耐  
 食性および耐薬品性を有することは広く知られて  
 いるが、その反面において、この樹脂を用いた低公  
 害ないしは省資源を目的とした無溶剤塗料、ハイ

- ソリッド塗料、溶剂塗料、エマルジョン塗料、さ  
 ては水溶性塗料にあっては、一般的にいつて、エ  
 ポキシ樹脂本来の毒性が100多生かされるに至  
 つてはいないというが実情である。

しかるに、本発明は水溶性エポキシ樹脂アーミ  
 ング付加物(A)と、既存中にブロック化されたインシ  
 チアネット化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂  
 一アミン付加物硬化剤四とを配合して用いること

により、水素鉄が可能な2級混合1液型で、しかも安定性の高い被膜形成用樹脂成形物を提供するものであつて、エボキシ樹脂に第1級アミンおよび／または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物（以下アミン付加物ともいう。）を酸性物質で中和せしめた上記付加物と、部分的にブロツク化されたイソシアネート化合物を該アミン付加物中の活性水素に、少なくとも2個のブロツク化されたイソシアネート基を存してしまるよう割合で付加させて得られる付加生成物をさらに酸性物質で中和せしめた上記硬化剤とを、後者硬化剤（固中のブロツク化されたイソシアネート基が宿す付加物）中の活性水素の1.0～1.0当量多になるような割合で、好みしくは2.0～7.0当量多の割合で配合されたものにして、耐久性、付着性、表面平滑性などエボキシ樹脂本来のすぐれた遮蔽性を有し、しかも本遮蔽塗料として低公害ないしは省資源化がはかれる水溶性熱硬化型被膜形成用樹脂成形物を提供するにある。

ここにおいて、該硬化剤固には、たとえば以下に記載するようにして得られる、エボキシ樹脂-アミン付加物と部分ブロツク化イソシアネート化合物との反応物を酸性物質で中和して得られる水溶性で安定化されたものにして、エボキシ樹脂に第1級アミンおよび／または第2級アミンを反応させて得られるエボキシ樹脂-アミン付加物中の酸性水素に、部分的にブロツク化されたイソシアネート化合物を、少なくとも2個のブロツク化されたイソシアネート基を存するように付加せしめて得られる反応物をさらに酸性物質で中和したものを目指し、該ブロツク化されたイソシアネート基におけるそれぞれプロトノンとイソシアネート基との解離平衡度が既定に保存して比較的の高溫になると、このブロツク剤が解離し揮発して遊離のイソシアネート基が再生されて硬化剤としての役割を果たすものをいう。

この硬化剤固は次のようにして2段階で製造される。まず、ポリイソシアネート化合物、好みしくはジイソシアネート化合物とブロツク剤とを反応せしめて1分子中に遊離のイソシアネート基とブロツク化されたイソシアネート基との両方が存在する一種の中間体を調整する。

他方、エボキシ樹脂、好みしくは1分子当たり少なくとも3個のエボキシ基を有するポリエボキシ

ドに、第1級アミンおよび／または第2級アミンを、該アミン中の活性水素の当量数とエボキシ重量数が1：1の比率となるように反応させて得られるエボキシ樹脂-アミン付加物を調整する。

- 5 次いで、このエボキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素に先の中間体、つまり部分的にブロツク化されたイソシアネート化合物を付加せしめ、しかもこの付加生成物中に存在する第2級アミノ基を酸性物質で中和することにより硬化剤固が得られる。
- 10 たゞまに、酸性物質で中和する前の段階、ないしはポリイソシアネート化合物が部分的にブロツク化されて中間体を得る段階において、當然で固体である場合が多いので、そのような場合には適當な溶剤を用いて行なうのが好ましく、かかる器皿としては遮蔽のイソシアネート基に対して不活性で、なおかつ相溶性のある、たとえば酢酸エチル、酢酸テルル、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキドまたはジオキサンが代表的なものである。
- 15 そして、ポリイソシアネート化合物とブロツク剤との反応は発熱反応であるので、この発熱の影響を最小にするように80℃以下。好みしくは50～15℃の温度で行なうのがよく、またこの
- 20 さいのポリイソシアネート化合物とブロツク剤との使用セル比率は1：0.9～1.1なる範囲が適当である。

他方、かくして得られた部分的にブロツク化されたイソシアネート化合物をエボキシ樹脂-アミン付加物に反応させるときの温度は最高から10℃程度まであり、とくに30～70℃が好みしく、またこの反応は無触媒下でも、触媒の存在下でも行ないうるが、必要の場合には、この種の反応に常用されるウレタン化触媒が有効であり、ジブチルジラクリレート、2-エチルカブロン酸亜鉛、オクタノル酸などの如き金属塩類を代表として挙げることができる。

また、ポリイソシアネート化合物としては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、

(3)

特公 昭59-5531

6

ネット)、4-4'ジフェニルメタジイソシアネット、イソホロジイソシアネット、トリフェニルメタジイソシアネットなどが挙げられる。

さらに、ブロウク剤としてはフェノール、クレゾール、4-ブチルフェノールの如きモノフェノール類；メタノール、エタノール、プロパンノール、4-ブタノール、1-アミルアルコール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、モノメチルグリコールエーテル、モノエチルグリコールエーテルの如きモノアルコール類；アセトキシン、10メチルエチルケトンオキシム、ブタノンオキシム、シクロヘキサンオキシムの如きオキシム類；これはく酸イド、4-カルボラクタムの如きラタム類；N-メチルアリinin、N-メチルトルイジンの如き第2級芳香族アミンなどの一連の化合物が挙げられる。

ここにおいて、上記ブロウク剤として、特に、比較的低濃解離性のものを使用するときは、当座硬化剤(3)を構成する一方の前記エポキシ樹脂アミン付加物中の活性水素のすべてに、もう一方の前記した部分的にブロウク化されたイソシアネート化合物を付加させ、かつ、こうした活性水素を有さない溶剤を使用することにすれば、該硬化剤(3)の保存安定性が良く、増粘を防止することができます。

他方、本開明組成物における主剤ともいいうべき前記の水溶性エポキシ樹脂アミン付加物(1)は、エポキシ樹脂、好ましくは1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有するエピエキシド、第1級アミンおよび/または第2級アミン、缺アミンの活性水素が上記エピエキシドと量的に近いような比率、好ましくは0.8～1.1：1なる比率で反応させて得られるエポキシ樹脂アミン付加物を酢酸、乳酸などの酸性物質で中和することにより製造されるもので、なんらブロウク化イソシアネットで変性されていないもの等いう。

ここにおいて、上記の水溶性エポキシ樹脂アミン付加物(1)および前記した水溶性エポキシ樹脂アミン付加硬化剤(3)を構成するために使用されるポリエポキシドの代表的なものを例示すれば、エピクロルヒドリンまたはターナルエピクロルヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールFなどから得られるエポキシ樹脂、ノボラツク樹脂のポリグリシルエーテル、アミノフェノールの

ポリグリシルエーテル、レゾルシンのジグリシルエーテル、テトラブロモビスフェノールAのジグリシルエーテル、ヒドロキシ安息香酸のグリシルエーテル・エステル；エチレングリコール、アブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、またはブローフェノールのエチレンオキサイドもしくはブロビンオキサイド付加物の如き多価アルコールのポリグリシルエーテル；アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸またはダイマー酸の如きポリカルボン酸のポリグリシルエステル、あるいはポリグリシルアミンなどが挙げられ、そのほかにポリメチルグリシルエーテルまたはポリメチルグリシルエステルも使用でき、さらには着色により、ブチルグリシルエーテル、オクタメチルグリシルエーテル、フェニルグリシルエーテル、クレジルグリシルエーテル、ブチルフェニルグリシルエーテル、オクタメチルフェニルグリシルエーテル、ノニルエニルグリシルエーテルまたはアリルグリジルエーテル；「カージユラE」(オランダ国シエル社製)、分岐状脂肪族モノカルボン酸のポリシジルエチル)あるいはオレフィンモノオキサイドなどの如きモノエポキシ化合物併用することができる。さらにまた、前記したポリエポキシドをカルボキシル基含有化合物、フェノール性水溶基含有化合物および/またはイソシアネットー基含有化合物で変性したるものも使用することができます。

これらは主張であるいは2種以上の混合物として使用してよい。

就中、前記水溶性エポキシ樹脂アミン付加物(1)用としては、(アーメチル)エピクロルヒドリンとビスフェノールAとから得られ、平均分子量が4,000～4,5,000、好ましくは8,000～35,000なる範囲内にあるジエポキシドを主成分とするのが好ましく、他方、前記硬化剤用のエポキシ樹脂アミン付加物としては、多価アルコールのポリグリシルエーテルあるいはポリカルボン酸のポリグリシルエステルを主成分とするのが好ましい。

また、後者硬化剤用のエポキシ樹脂の平均分子量は該アミン付加物に対しては、さらにこれに

部分的にブロウク化されたイソシアネート化合物を付加せしめる結果、分子量も大きくなり粘度も高くなり、水溶性もむずかしくなるので、好みくは130～140g/dL程度よい。

さらに、この硬化剤四回として水溶性の結合を多く有するポリエボキシドを用いれば、これにより比較的分子量の高い、水溶性を有さないビスエーノールアミンのグリジルジエーテルなどを用いたニボキシ樹脂アミン付加物<sup>(4)</sup>に対してその水溶化を図ることができる。

次に、かかる上記のポリエボキシドを酸性にするのに用いられる第1級アミンないしは第2級アミンとしては、とくに脂肪族アミノ化合物が好ましく、そのうちモノアミン化合物としては、プロピルアミン、チアラミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミンの如きモノアミノプロピルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンの如きモノーオおよびジアルカノールモノアミンなどの一連の化合物が、ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、N-アミノエタノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの一連の化合物が挙げられる。また、これら上記の脂肪族アミノ化合物と併用することができるアミノ化合物としては、N-メチルアリニン、トルイジン、ベンジルアミン、マークリンジアミン、4-ジニアミノジフェニルアミンの如き芳香族アミン化合物などが挙げられるが、得られるニボキシ樹脂アミン付加物を酸性物質で中和するさいに該付加物の水溶性が損ねない程度の量で併用するのか好ましいことは勿論である。

そして、上記した各種のアミノ化合物のうちで、とくにポリアミン化合物を使用する場合には、前記ポリエボキシドとの付加反応中のゲル化を避け、ポリエボキシドをポリアミン化合物中に溶解せしめる方法が好ましい。

また、かかるニボキシ樹脂アミン付加物の製造時ににおいてその反応条件を緩和すべく、あるいは該アミン付加物<sup>(4)</sup>もしくはかかるタイプのエボキシ樹脂アミン付加物に対してさらに、部分的にブロウク化されたイソシアネート化合物を付加した硬化剤のそれぞれの反応終了段における

中和、水溶性前の融点ないしは粘度を下げるべく複数を使用してもよく、こうした適当な複数としては、水溶性のプロポノール、メトキシエタノール、ブロキシエタノール、3-メチル-1-メトキシエタノール、2-エチルヘキサノールの如きものが挙げられる。

以上のようにして得られたそれぞれ水溶性エボキシ樹脂アミン付加物<sup>(4)</sup>と、部分的にブロウク化されイソシアネート化合物が付加された水溶性エボ

<sup>(4)</sup> キン樹脂アミン付加物硬化剤とは、两者を酸性物質で中和するに先立つて一旦混合しておき、しかるのち中和、水溶性を行なつてもよければ、それぞれ別個に酸性物質で中和し、水溶性したのちに配合してもよく、本発明はこの両者を包含するものである。

かかる中和に使用される酸性物質としては、硫酸、酢酸、アコビオニ酸、磷酸、乳酸の如き有機酸、あるいは無機酸、塩酸の如き無機酸が代表的なものである。かかる酸性物質の使用量は前記(1)、(2)、(3)両付加物を水に可溶となすに十分な量であることが必要であり、該両付加物中に存在する活性アミン性官能基量に対し、0.3～0.5倍の酸性量となるのが好ましい。

このようにして得られた本発明の被覆組成物は、そのままリナーの形で、あるいは斜面ないしは斜斜などの形状の着色剤で着色された形で、スプレー、ばけ塗り、ローラーコーティング、浸漬塗りなどの適切な方法で、金属、スレート、アスペストなどに塗装し、前記ブロウク化剤の解離温度付近で焼付けて用いるのに適している。このほか、かかるブロウク化剤の解離温度を下げる目的でウレタン生成用触媒を配合物に対して0.01～4質量%の範囲で添加してもよく、かかる放熱としてはジブチル錫ジラウリート、酢酸銅、オクチル錫酸のような触化物が好ましいが、勿論その他公知費用のウレタン生成用触媒も用いられる。

また、本発明組成物を模倣する前記した水溶性ニボキシ樹脂アミン付加物<sup>(4)</sup>とか着色硬化剤<sup>(3)</sup>とのそれぞれには第3級アミノ基が含まれており、該アミノ基は酸性物質で中和されてカチオン性となるので、本発明組成物をカチオン電着塗装法に用いて金属表面に塗膜を形成させることもできる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明することとするが、以下において記述およびあるの

(5)

等公 昭59-5631

9

10

は、特に断わりのない限り、すべて重量基準であるものとする

## 参考例 1

水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)の調製例  
エポキシ当量が9.79である「エピクロン4050」<sup>5</sup>  
(大日本インキ化学工業(株))及びヌーノールA  
-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂19.97  
を、ブチルセロソルブの5.68タに溶解し、次いでこれに9.0~1.00タで約1時間に亘って7.51  
タのN-メチルエタノールアミンを滴下し、しかものち1.20タで1時間保持して、不揮発分6.5  
タのエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-1)  
を得た。

## 参考例 2

## 同上

エポキシ当量が7.84である「エピクロン  
3030」(同上)の3.055タを1.755タの  
ブチルセロソルブに溶解し、次いでこれに6.11  
タのヌーノールアミンを9.0~1.00タで約  
1時間溶解して滴下し、続いて同温度において約  
1時間に亘り1.50.2タのN-メチルエタノール  
アミンを滴下し、しかものち1.20タで1時間保  
持して、不揮発分5.5タのエポキシ樹脂-アミン  
付加物ワニス(A-2)を得た。

## 参考例 3

## 同上

エポキシ当量9.48なるビスフェノール-A-  
エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の9.46タを  
使用し、かつ、ブチルセロソルブおよびN-メチ  
ルエタノールアミンの量をそれぞれ4.38タおよ  
び7.51タを変更する以外は、参考例1と同様の  
操作を経て、不揮発分7.0タのエポキシ樹脂-  
アミン付加物ワニス(A-3)を得た。

## 参考例 4

## 同上

エポキシ当量1.088なるビスフェノール-A-  
-N-メチルエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂  
の1.088タを使用し、かつ、ブチルセロソルブ  
の量を4.98タに変更する以外は、参考例3と同  
様に行なつて、不揮発分7.0タのエポキシ樹脂-  
アミン付加物ワニス(A-4)を得た。

## 参考例 5

## 同上

エポキシ当量2.00なるビスフェノール-A-

エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の2.00タに、  
ウレタンプレポリマーとして、ボリプロピレン  
リコールのトリエンジソシアネート付加物  
(NCO含有率=5%)の1.0タを加えて1.00  
タで3時間反応し、さらにこれに7.51タのビス  
フェノール-Aを反応させしめて、エポキシ当量  
9.70なるクレタン硬化されたエポキシ樹脂を得  
た。

次いで、この実験エポキシ樹脂2.95タを1.71  
タのブチルセロソルブに溶解し、9.0~1.00タ  
で約1時間に亘り2.25タのN-メチルエタノ  
ールアミンを滴下し、しかものち1.20タで1時  
間保持して、不揮発分6.5タのエポキシ樹脂-ア  
ミン付加物ワニス(A-5)を得た。

## 参考例 6

部分プロック化イソシアネート付加エポキシ樹  
脂-アミン付加物硬化剤の調製例  
エポキシ当量1.74なるボリプロピレンリコ  
ールのN-メチルグリジンジルエーテルの1.74  
タを、7.51タのN-メチルエタノールアミンに  
9.0~1.00タで約1時間に亘り滴下せしめた  
のち、さらに1.20タで1時間保持して、エポキ  
シ樹脂-アミン付加物を得た。

次いで、5.0タまで冷却したのち、上記付加物  
に1.5タのジオキサンを加え、続いて予め1.741  
タの2,4-トリエンジソシアネート(5.5%  
ジオキサン溶液として使用)に3.0タ以下で871  
タのメチルエチルケトンオキムを反応させしめて  
得られた半プロツカ化ジイソシアネートの6.5タを  
添加し、さらにこの反応混合物を5.0タに約1時  
間保持し、しかものち1.1タのブチルセロソ  
ルブを加えて、不揮発分6.5タなる半プロツカ化イ  
ソシアネート基の付加されたエポキシ樹脂-アミ  
ン付加物硬化剤(B-1)を得た。

## 参考例 7

## 同上

エポキシ当量3.03なるボリプロピレンリコ  
ール、ジグリジンジルエーテル3.03タ、およびジエ  
タノールアミン1.05タを使用し、かつ、ジオキ  
サン、参考例6で用いたメチルエチルケトンオキ  
ム、半プロツカ化2,4-トリエンジソシアネ  
ートの5.5タジオキサン溶液およびブチルセロソ  
ルブの量をそれぞれ7.8タ、7.93タおよび14.2

たに、そして上記ジエタノールアミンの蘸下時間在2時間に変更する以外は、参考例5と同様の操作を継返して不揮発分6.5%なる半ブロツク化イソシアネート塗が付加したエポキシ樹脂アミン付加物硬化剤(B-2)を得た。

## 参考例 8

## 同 上

エポキシ当量14.2なるトリメチロールプロパン・トリグリジルエーテル14.2を充て5.1%のN-メチルエタノールアミンに、90~100°Cで約3時間に亘つて滴下し、さらに120°Cに1時間保持した。

次いで50°Cにて冷却したのも、これに4.3%のジオキサンを加え、続いて参考例6で用いたメチルエチルケトンオキシム半ブロツク化トリエンジソシアネットの5.5%ジオキサン蒸浴40.3%を50°C以下で約3時間に亘つて滴下した。

この反応混合物を50°Cにて約1時間保持したのも、7.3%のブチルセロソルブルを加えて不揮発分6.5%の半ブロツク化イソシアネート塗が付加したニボキシ樹脂アミン付加物硬化剤(B-3)を得た。

## 参考例 9

## 同 上

参考例7と同様にしてエポキシ樹脂アミン付加物を得た。次いで、これを50°Cにて冷却したのも、1.34%のジオキサンを加え、続いて平均1.741%の2、4-トリンジイソシアネットに1.073%のジオキサンと0.29%のジブチル酸ジラクリートとを加え、15~30°Cで約1.3%のエチレンジグリコール・モノメチルエチルを反応させて得られた半ブロツク化イソシアネートの7.0%ジオキサン蒸浴7.0%を60°Cで3時間に亘つて滴下した。

しかるのち、この反応混合物を50°Cで約1時間保持したのも、1.45%のブチルセロソルブルを加えて不揮発分6.5%の、半ブロツク化イソシアネート塗が付加したエポキシ樹脂アミン付加物硬化剤(B-4)を得た。

## 実施例 1

参考例1で得られたエポキシ樹脂アミン付加物ワニス(A-1)7.0部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)3.0部および酢酸1.93部を混合し、さらにイオン交換水にて希釈して、粘度

(フォードカップ値4:25°C)が約3.0秒になるように調整した。

次いで、かくして得られた水性クリヤー塗料をハンドスプレーにて、サンドベーパー(Φ400)処理後アーティン脱脂した冷間圧延鋼板(JIS G-3341)上に塗装し、1.60°Cで20分間風干して塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果は第1表に示した。

## 実施例 2

参考例2で得られたエポキシ樹脂アミン付加物ワニス(A-2)7.0部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)3.0部および酢酸1.64部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を継返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

## 実施例 3

参考例2で得られたワニス(A-2)8.0部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)1.7部および酢酸1.74部を混合し、以降は実施例1と同様の操作を継返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

## 実施例 4

参考例3で得られたワニス(A-3)7.0部、参考例6で得られた硬化剤(B-1)3.0部および酢酸2.20部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を継返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

## 実施例 5

参考例3で得られたワニス(A-3)7.0部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)3.0部および酢酸2.42部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

## 実施例 6

参考例4で得られたワニス(A-4)7.0部、参考例5で得られた硬化剤(B-1)3.0部および酢酸2.02部を混合し、以降は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

## 実施例 7

参考例4で得られたワニス(A-4)7.0部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)3.0部および酢酸1.96部を混合し、以降は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

(7)

13

特公昭59-5631

14

## 実施例 8

参考例5で得られたワニス( A-5 ) 70部、  
参考例7で得られた硬化剤( B-2 ) 30部および  
び脂酸1.94部を混合し、以後は実施例1と同様  
にして塗装を得た。その塗膜性能の結果を第1表  
に示した。

## 実施例 9

参考例5で得られたワニス( A-5 ) 77部、  
参考例5で得られた硬化剤( B-3 ) 23部およ  
び酢酸2.18部を混合し、以後は実施例1と同様  
にして塗装を得た。その塗膜についての性能試験  
結果を第1表に示した。

## 実施例 10

参考例5で得られたワニス( A-5 ) 70部、  
参考例9で得られた硬化剤( B-4 ) 30部およ

び酢酸1.90部を混合し、さらにイオン交換水  
332部で希釈して固形分15%。内6.0なる  
電着浴を作り、めんこ圧延板をカソードとして、  
136Vなる電圧で1分間電着せしめ、水洗し  
たのち220℃で20分間焼付けして塗膜を得た。  
その塗膜性能の結果は第1表に示した。

## 比較例

水溶性アルキノイド樹脂「ウオーターゴールS-  
126」(大日本インキ化学工業(株)製品;不揮  
発分50%)の85gと、水溶性メラミン樹脂(ウ  
オーター・ゴールS-695)(尚上社製品;不揮  
発分65%)の15gとを混合した以外は、実施  
例1と同様の操作を経返して塗装を得た。その塗  
膜性能の試験結果を第1表に示した。

卷之三

実験結果										比 繊 銅
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
主 剤	エチルベンジン酸脂...アミン付加物	A-1	A-2	A-2	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	「ワズナード」 「ル・8-125」
副 剤	半アロマチカルソリジンテート-アミン付加物 したがえビニル樹脂-アミン付加物	B-2	B-2	B-3	B-1	B-3	B-1	B-2	B-3	「ワズナード」 「ル・8-865」
濃 度	薄 (ex)				2 1 ± 2					2 1 ± 2
初期含浸度	三液 (ユニ) 溶液 (1 kg)	3 H	3 H	3 H	2 H	2 H	2 H	3 H	2 H	2 H ~ 3 H
クロスカット 試 験	1 mmセロファンテープ剥離				100/100					100/100
デュボン直通	1 kg (cm)	> 50	> 50	> 50	> 50	30	30	> 50	40	> 50
エリクソン	kg	> 50	> 50	> 50	> 50	30	30	> 50	40	> 50
トルエン・ラ ビング・テスト	粘 性	50 回	優	優	優	優	優	良	優	優
新ホルトズ レ... (351)	180 度クロスカット試 験	3	3 < 1	2	2	4	4	< 1	< 1	< 1

-284-